



TITLE:

ポリビオールの高濃度溶液粘度(第3報)

AUTHOR(S):

曾根, 康夫; 山本, 博道

CITATION:

曾根, 康夫 ...[et al]. ポリビオールの高濃度溶液粘度(第3報). 京都大学化研講演集 1949, 18: 53-55

ISSUE DATE:

1949-07-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73945>

RIGHT:

粉末の場合より多少減少して居る (0.27~0.15mg) が矢張り COOH 基が大體のオーダーに於いて粉末と同様に存在して居る事が分る。

(ハ) 分裂数(K値)を異にする場合

重合條件に依つて分裂数が異つて來ると言う事、特に乳化重合⁹⁾に就いて著しい事であるが種々の乳化條件下で得られたポリビオールに就いて行つた實驗結果を第3表に略記する。

分裂する總ての結合がエステル結合であると假定し、分裂数 $(K = \frac{1}{P_A} - \frac{1}{P_{AO}})$ と末端基の量の關係を求めると大體 45° の傾角を持つた直線關係が得られるはずであるが、實驗の結果各々の重合條件に屬する各群に於いて之の關係は直線となるが條件を異にすれば是の直線關係の傾角が異つて來る事が明瞭に認められた。之の事から乳化重合の條件によればかならずしも生ずる異種結合はエステル結合ばかりではあり得ないと言う事にならうと思う。

結 び 以上簡単にメチレンブラウ法に依つてポリビオールの一つの末端基 (—COOH 基) を定量し醋酸ビニールの重合操作やポリビオール纖維の紫外線吸収 (特に短波長紫外線による合成一號の脆化) 等の諸現象に關する知見を前進せしめる一助とした。

本研究先は櫻田、岡村兩教授の下で主として山本昭二、廣田美津江君の助力の下に行われた事を記し感謝の意を表する。

文 献

- 1) C. S. Marbel; J. A. C. S. **60**, 1045 (1938).
- 2) 大杉, 櫻田. 高分子化學 **45** 1 (1948)
- 3) O. H. Weber; Journ. für prak. Chem. **158**, 33, (1941).
- 4) 大石, 岡村. ポリアル會報 第4輯 22 (1947)

(昭和24年3月8日受理)

ポリビオールの高濃度溶液粘度 (第3報)

Studies on the Viscosity of High Thickness
Water Solution of Polyviol. III

曾根 康夫・山本 博道

Yasuo Sone and Hiromichi Yamamoto

前報¹⁾の實驗では何れも1種類の毛細管を用いて居たが、その後流出量と剪斷歪力の關係を明確にする目的から、直徑及長さが相互に異なる數種類の毛細管を用いて廣範圍に壓力を變化して流出量 Q cc/分を測定したが、その結果に就て簡単に報告する。

實 験

剪斷歪力は原理的に $\frac{RP}{2L}$ (R =半径 P =壓力 L =管の長さ) で示される。詳細は省略するが Hagen-Poiseuille (H.-P.) 法則には従はないが毛細管内では定状且つ層流であるならば、

$$Q = 2\pi R^3 F\left(\frac{RP}{2L}\right) \dots \dots \dots (1)$$

(但し $F(\quad)$ は函數記號) なる關係式が成立する事が純理論的に明にされて居る²⁾ から吾々は (1) 式を参照して $\frac{Q}{R^3}$ 及び $\frac{RP}{2L}$ に就て實驗結果を考察した。實驗に供せるポリビオールは平均重合度 920, 實驗を行つた濃度範圍は約40%より60%迄であり、何れも80°Cに於て測定を行つた。實驗裝置及び測定方法は前報告¹⁾ 時と同様である。

實 験 結 果

結果の一部にて示す。

直徑(2R) (cm)	管長(L) (cm)	濃 度 (%)	壓 力 (kg/cm ²)	流 量 (cc/分)	$\frac{Q}{R^3}$	$\frac{RP}{2L} \times 10^6$
0.11	4.1	40	0.5	0.025	151	3390
—	—	—	4.0	0.286	1720	27000
—	—	—	10.0	1.07	6430	67600
—	—	—	35.0	4.4	26700	234200
0.22	4.0	—	0.5	0.453	341	7080
—	—	—	4.0	4.46	3360	55000
—	—	—	10.0	11.8	8900	138000
—	—	—	20.0	37.0	27800	275800
—	—	—	50.0	183.0	137000	692000
0.236	1.1	—	2.0	12.4	7530	107100
—	—	—	4.0	27.2	16500	214000
—	—	—	10.0	93.5	56800	537000
—	—	—	20.0	278	169000	1074000
—	—	—	35.0	1020	620000	1740000
0.11	4.1	47	1.0	0.0166	100	6760
—	—	—	10.0	0.266	1600	67600
—	—	—	30.0	1.13	6790	214000
—	—	—	50.0	2.69	16200	339000
0.22	4.0	—	6.0	2.8	2090	83200
—	—	—	10.0	4.27	3240	138000
—	—	—	20.0	13.4	10480	275500
0.33	4.2	—	6.0	13.75	3020	123000
—	—	—	10.0	29.0	6460	195000
—	—	—	15.0	52.6	11750	295500
0.11	0.9	—	6.0	0.91	5500	182100
—	—	—	10.0	1.55	9340	302000
—	—	—	20.0	4.42	26900	603000
—	—	—	25.0	8.28	49000	759000

50%, 53%, 56%, 59%に就てのデータは紙面の都合上省略する。

若し上表に示した実験結果が、(1)式の内容を満足するならば、 $\frac{Q}{R^3}$ 對 $\frac{RP}{2L}$ 直角座標上で一本の直線或は曲線を與えるわけであり、且つ $F(\quad)$ なる函数をそれから見付ける事が出来る。

第1圖には上表の数値及び省略されて居る他の実験數値に就て作圖した結果が示されて居る。第1圖を見て明かなる如く各濃度に就て毛細管の直徑、長さ、壓力の變化に拘らず夫々1本の曲線上に實驗數値は横たわつて居り、かかる高粘度溶液に於ても流れは定狀層狀流であることが分かる。圖は兩軸共對數目盛であるから H-P 法則に従う流れは明かに圖上を45度の勾配で切る直線で現される。

ポリビオール溶液の場合には各濃度の曲線共低歪力に於てそれに傾斜が近似し、かかる歪力下では構造粘度は比較的小さいと云い得る。而し或る高歪力領域に至ると急激に流量は増加する。第1圖の曲線は此の場合にも $\frac{Q}{R^3} = A\left(\frac{RP}{2L}\right) + B\left(\frac{RP}{2L}\right)^3$ なる簡單なる實驗式の存在する事を示し、先の $F\left(\frac{RP}{2L}\right)$ なる函数を知り得たわけである。此の式は歪力が小さくなるにつれ流れの型式はニュートンのそれに近似する事を示す。1圖より見掛粘度は歪力に依り變化する事が分かるが第2圖に見掛粘度と重力間の關係を示す。

第2圖より此の場合粘度の大きさが大體どの程度であり、また歪力に依つて如何に變るかが明かである。参考の爲粘度歪力間の關係を絶對反應速度論の立場から検討して見たが、第2圖に於て急激に粘度が低下する 25×10^4 dyne/cm² 以上の高歪力部に於て $\eta = \frac{f\lambda_1 h}{\lambda kT} \cdot \frac{F}{F_*} e^{(\epsilon_0 - 1/2f\lambda_2 \lambda_3 \lambda)/kT}$ 式⁽³⁾が

適應する事を認め、流動單位の流れ方向への變位に際し、エネルギー的に歪力の効果が顯著に關與して居ると考えられる。

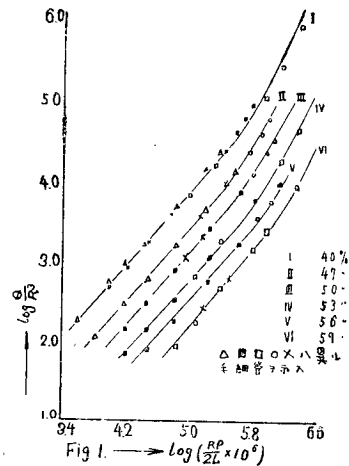
終に臨み御指導を給つた櫻田教授に感謝致します。

交 献

- 1) 櫻田・曾根 日本化學會第一年會講演
- 2) Weissenborg; Rabinowitsch. Z. Phys. Chem., A. 145, 1 (1929).
櫻田 人絹界 2月 (昭11)
- 3) Fyring; The Theory of Rate Processes, 513 (1941).

(昭和24年2月28日受理)

第1圖



第2圖

